



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08J 5/18, C08K 3/00, C08L 101/00, 23/16	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/34977 (43) Date de publication internationale: 13 août 1998 (13.08.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00210 (22) Date de dépôt international: 5 février 1998 (05.02.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/01350 6 février 1997 (06.02.97) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): ELECTRICITE DE FRANCE (SERVICE NATIONAL) [FR/FR]; 2, rue Louis Murat, F-75008 Paris (FR). BOLLORE TECHNOLOGIES [FR/FR]; Odet, F-29000 Quimper (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PENNEAU, Jean-François [FR/FR]; 27, rue Bernard Palissy, F-77210 Avon (FR). CAPITAINE, François [FR/FR]; 47, Bourg, F-29170 Pleuven (FR). LE GOFF, Philippe [FR/FR]; Bâtiment A, 36, avenue Thiers, F-77000 Melun (FR). (74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: POROUS COMPOSITE PRODUCT PARTICULARLY WITH HIGH SPECIFIC SURFACE AREA, METHOD FOR PREPARING AND ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ASSEMBLY FORMED WITH A POROUS COMPOSITE FILM (54) Titre: PRODUIT COMPOSITE POREUX NOTAMMENT DE HAUTE SURFACE SPECIFIQUE, PROCEDE DE PREPARATION ET ELECTRODE POUR ENSEMBLE ELECTROCHIMIQUE FORMEE D'UN FILM COMPOSITE POREUX (57) Abstract <p>The invention concerns a porous composite product in particular with high specific surface area, characterised in that it is formed of a polymeric material and at least 20 % of one or several fillers, and in that the product is obtainable by extrusion. The invention also concerns a method for preparing a porous composite product characterised in that it consists in: a) forming a mixture containing one or several insoluble polymers, one or several soluble or calcinable polymers, one or several fillers; b) extruding said mixture for forming an extruded precursor product; c) eliminating the soluble or calcinable polymer(s) of the extruded precursor product; recuperating the porous composite product. The invention also concerns all extruded object consisting of a porous composite product in particular with high specific area. Finally it concerns an electrode formed of a film of porous composite product.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne un produit composite poreux notamment de haute surface spécifique, caractérisé en ce qu'il est formé d'un matériau polymérique et au moins 20 % d'une ou plusieurs charges, et en ce que ledit produit est susceptible d'être obtenu par extrusion. Elle concerne également un procédé de préparation d'un produit composite poreux caractérisé en ce que: a) on forme un mélange comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un ou plusieurs polymères solubles ou calcinables, une ou plusieurs charges; b) on extrude ledit mélange de façon à former un produit précurseur extrudé; c) on élimine le ou les polymères solubles ou calcinables du produit précurseur extrudé; d) on récupère le produit composite poreux. Elle concerne tout objet extrudé constitué d'un produit composite poreux notamment de haute surface spécifique. Elle concerne enfin une électrode formée d'un film de produit composite poreux.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PRODUIT COMPOSITE POREUX NOTAMMENT DE HAUTE SURFACE SPECIFIQUE, PROCEDE DE PREPARATION ET ELECTRODE POUR ENSEMBLE ELECTROCHIMIQUE FORMEE D'UN FILM COMPOSITE POREUX

5 L'invention concerne un produit composite poreux, notamment sous forme de film, notamment de haute surface spécifique et un procédé de préparation d'un tel produit.

Elle concerne également le produit composite précurseur utile pour la réalisation dudit procédé.

10 Elle concerne également l'application du produit composite poreux sous forme de film comme électrode pour l'ensemble de la filière électrochimique, et l'application en général du produit composite poreux, de haute surface spécifique, dans le domaine des membranes sélectives, de l'emballage ou de la catalyse.

15 On connaît déjà notamment par la demande de brevet EP-A-283 187 des films poreux de basse densité obtenus par filage à température de fusion d'un mélange d'un premier polymère thermoplastique et d'un second polymère thermoplastique puis élimination du second polymère au moyen d'un solvant approprié. Un tel film poreux peut être utilisé pour des
20 applications diverses notamment dans le domaine de la filtration ou de la séparation.

La demande de brevet EP-A-430 439 décrit un procédé pour améliorer la réalisation de tels films, dans lequel un mélange d'un premier polymère thermoplastique et d'un second polymère thermoplastique, non
25 miscible, est extrudé à travers une filière, puis élimination au moyen d'un solvant du polymère non miscible, le procédé étant caractérisé en ce qu'une plaque barrière perforée est interposée en amont de la filière, de façon à obtenir une structure poreuse comprenant une zone longitudinale de faible porosité et une autre zone longitudinale de porosité plus élevée.

30 On connaît par ailleurs les électrodes polarisables utilisables dans les condensateurs électriques de type double couche, capables d'être chargées avec, ou de décharger, une quantité de charge électrique importante.

Les électrodes polarisables utilisables dans les supercondensateurs sont à base d'un matériau idéalement polarisable, léger et possédant une importante surface d'échange, tel que le charbon actif qui est un matériau carboné à haute surface spécifique, notamment supérieure à 1000 m²/g.

5 Pour qu'une électrode présente le maximum d'efficacité, elle doit posséder une proportion de masse active maximum et une accessibilité à cette masse optimum. Cette dernière propriété implique qu'elle ait une structure poreuse ouverte. C'est le cas par exemple des électrodes en tissu activé : on fabrique un tissu de charbon actif à partir d'un tissu à base de
10 viscose ou de polyacrylonitrile qui est carbonisé puis activé.

Toutefois, de telles électrodes sont d'un prix élevé et présentent une épaisseur importante et irrégulière (généralement supérieure à 300 µm). De plus, bien qu'une telle réalisation permette, au moins théoriquement, de mettre en oeuvre une technologie de bobinage, il s'avère en pratique qu'une
15 telle mise en oeuvre est délicate.

On peut également obtenir des électrodes dont la proportion de masse active est très élevée (généralement supérieure à 98 %) par frittage. On mélange mécaniquement du charbon actif et différents additifs, notamment du noir conducteur avec un liquide jusqu'à obtention d'une
20 suspension. La solution obtenue est versée sur une paroi filtrante qui est mise sous vide partiel. Après un certain temps, l'ensemble des composants est déposé de façon homogène sur la paroi filtrante, alors que le liquide est passé à travers cette paroi. Le vide partiel crée une certaine cohésion entre les composants, équivalent à un compactage sous pression. L'électrode est
25 le matériau sec récupéré sur la paroi.

Cependant, comme précédemment, cette technologie présente de nombreux inconvénients. Notamment elle se prête difficilement à la mise en oeuvre d'une technologie de bobinage, l'épaisseur, l'homogénéité et la régularité des électrodes sont difficilement contrôlables. De plus, les
30 procédés sont limités dans le choix des polymères. En particulier, les polyoléfines ne peuvent être utilisées.

On peut également mélanger mécaniquement la charge carbonée avec un polymère liant en faible proportion par exemple 3 % de Téflon,

jusqu'à obtention d'une pâte très visqueuse, puis lamination pour avoir une feuille que l'on découpe à l'emporte-pièce pour réaliser une électrode.

Ce procédé conduit aux mêmes inconvénients que les réalisations précédentes.

- 5 On cite également un procédé de fabrication par enduction dans lequel on mélange la charge active et un ou plusieurs additifs tels qu'un polymère liant, à un solvant jusqu'à l'obtention d'une pâte de viscosité contrôlée. Celle-ci est enduite sur une feuille support qui peut servir par la suite de collecteur de courant. La feuille passe dans un four pour
10 l'évaporation du solvant.

Le dépôt peut être relativement mince (jusqu'à quelques microns) et homogène, et la proportion de masse active est élevée.

Il s'agit néanmoins d'un procédé difficile à mettre en œuvre à cause de l'utilisation éventuelle de solvants qui peuvent être toxiques.

- 15 On connaît aussi les électrodes sous forme de films, notamment des films de polyoléfines permettant de mettre en œuvre une technologie de bobinage.

Ces électrodes polarisables sont à base d'un matériau carboné, par exemple un charbon actif à haute surface spécifique, notamment à 1000
20 m²/g et d'un liant tel que les polyoléfines, notamment le polyéthylène, le polypropylène ou d'autres polymères tels que les polyesters, les polycarbonates, les polyimides.

On a par exemple proposé des électrodes polarisables utilisant un liant de polyéthylène ou de polypropylène et une poudre de charbon actif
25 (JP-A-22062/92).

Cependant, les électrodes polarisables à base d'un liant tel que le polyéthylène ou le polypropylène présentent une très faible porosité.

De tels phénomènes se produisent également avec les autres liants cités ci-dessus.

- 30 Le document BE-A-693 135 décrit des feuilles de polytétrafluoroéthylène poreuses et entièrement à l'état de fibrilles contenant, jusqu'à 98 % du poids de la feuille, des matières de charge conductrices comme le graphite ou un métal.

Ce type de structure est obtenu par mélange d'une dispersion aqueuse de particules de polytétrafluoroéthylène avec un polymère extractible, suivi d'un broyage. Ce broyage constitue une étape critique qui conduit au cisaillement des particules de polytétrafluoroéthylène et la transformation des particules en réseau de fibres allongées. Puis on procède à l'extrusion puis à l'élimination du polymère extractible. La structure finale présente des pores supérieures à 0,1 μm . Ces feuilles peuvent être utilisées comme électrode dans des cellules à combustibles.

L'abrégé du document japonais JP-A-57100142 décrit la production d'une membrane poreuse consistant à extruder un mélange en volume de 15-60 % d'une résine polyoléfinique ; 3-40 % d'une polyéther ; 20 à 80 % en volume d'une poudre finement divisée extractible ; 0,5 à 10 % d'une poudre insoluble puis à extraire le polyéther et la poudre extractible. Le déposant a vérifié qu'il n'était pas possible par le procédé décrit dans ce document d'obtenir des feuilles contenant une proportion supérieure de charge sans affecter gravement les propriétés mécaniques.

Il serait donc souhaitable de réaliser des électrodes poreuses formées d'un liant et de charges, notamment à haute surface spécifique pouvant être produites en grande quantité permettant de mettre en oeuvre une technologie de bobinage.

Le but de la présente invention est précisément de proposer une solution à ce problème technique.

Un objet de la présente invention, est de proposer de nouveaux produits composites poreux ayant notamment une haute surface spécifique.

Un autre objet de la présente invention est de proposer des films composites notamment de haute surface spécifique, fortement chargés permettant de mettre en oeuvre une technologie de bobinage.

Un autre objet de la présente invention est de permettre d'utiliser un choix de polymères étendu.

Un autre objet de la présente invention est de proposer des produits ou films composites poreux de faible coût de fabrication.

Un autre objet de la présente invention est de permettre d'obtenir des produits de forme variée du fait de la technique d'extrusion utilisée pouvant être mise en oeuvre, tels que tubes, joncs, films ou tout autre objet extrudé.

Un autre objet de la présente invention est de proposer des
5 électrodes carbonées sous forme de films poreux idéalement polarisables de faible épaisseur, homogène, et qui présentent une proportion de masse active très élevée.

Un autre objet de la présente invention concerne les applications des produits composites poreux comme membrane sélective, films d'emballage,
10 films isolants.

En premier lieu l'invention concerne un produit composite poreux notamment de haute surface spécifique, caractérisé en ce qu'il comprend un matériau polymérique et au moins 20% d'une ou plusieurs charges, notamment de haute surface spécifique, ledit produit étant susceptible
15 d'être obtenu par extrusion.

Par l'expression "produit", on entend un ensemble dont la cohésion est suffisante pour qu'il conserve son intégrité sans qu'il soit supporté.

Il est remarquable de noter que les produits selon l'invention présentent une structure originale du fait de la très grande homogénéité de
20 la répartition de la charge, notamment de haute surface spécifique dans le matériau polymérique et de sa structure continue. Le matériau polymérique est, par ailleurs, non fibrillé.

Il s'agit d'une des caractéristiques essentielles du produit selon l'invention car le déposant a noté qu'un produit qui ne présentait pas une
25 homogénéité suffisante conduisait à des propriétés mécaniques insuffisantes pour le taux de charges sus-indiquées.

L'expression "susceptible d'être obtenu par extrusion" signifie que le produit composite présente les caractéristiques d'un produit extrudé.

Afin que le produit « susceptible d'être obtenu par extrusion »
30 présente l'homogénéité requise, il est nécessaire que celle-ci soit effectuée à partir d'un mélange le plus homogène possible. Un tel mélange homogène peut être obtenu à partir d'une extrudeuse baxis. D'autres mélangeurs appropriés peuvent également être utilisés.

Il s'agit donc de produits fondamentalement différents de ceux qui peuvent être obtenus par la technique d'enduction telle qu'elle a été décrite dans le préambule de la description.

De préférence, une des caractéristiques essentielles du produit composite poreux selon l'invention est qu'il présente une surface spécifique élevée.

La surface spécifique est évaluée par la mesure "BET" telle que décrite par exemple dans la publication Technique de l'ingénieur Pbis 45-1 (Etude de structure - mesure de surface spécifique) Jean Charpin et Bernard Rasneur

La surface spécifique du produit composite poreux selon l'invention est supérieure à environ $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence supérieure à $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Avantageusement, compris entre $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

La porosité du produit est en volume supérieure à 5 %. Elle est généralement inférieure à environ 80 %.

Pour les applications dans les supercondensateurs ou accumulateurs, la porosité est généralement comprise entre 15 et 50%.

Ce diamètre moyen des pores est généralement inférieur à $1 \text{ }\mu\text{m}$. Selon une variante préférée, le diamètre moyen des pores est inférieur à $0,5 \text{ }\mu\text{m}$, de préférence inférieur à $0,1 \text{ }\mu\text{m}$, avantageusement inférieur à $0,02 \text{ }\mu\text{m}$.

Dans le cas particulier des polyoléfines fluorées, le diamètre des pores est généralement inférieur à $0,5 \text{ }\mu\text{m}$. C'est le cas notamment du polytétrafluoroéthylène.

Outre la surface spécifique BET élevée et les propriétés mécaniques, ces produits sont remarquables par le fait que la capacité électrochimique est supérieure à 2 F/g , de préférence supérieure à 10 F/g .

Dans le cas d'une électrode pour supercapacité, la porosité désirée est mésoporeuse, alors que dans le cas du brevet belge 693135 qui concerne une électrode pour application « pile à combustible », la porosité désirée doit être ouverte (macroporeuse) pour permettre un flux de combustible important.

Dans le cas des produits composites poreux sous forme de films, on notera que ces films présentent des propriétés mécaniques remarquables qui permettent de les mettre en oeuvre par la technologie du bobinage. En général, ces films présentent une résistance à la traction à la rupture
5 supérieure à 4 MPa, avantageusement supérieure à 6 MPa à température ambiante.

Parmi les charges, on peut citer les carbones tels que les graphites, les noirs de carbone de faible surface spécifique, les oxydes de métaux, la silice, les talcs.

10 Parmi les charges de haute surface spécifique convenant pour la réalisation de tels produits composites, on cite notamment les matériaux carbonés, les particules minérales et métalliques de haute surface spécifique telles que par exemple les métaux de Raney, les oxydes de terres rares, les céramiques poreuses, les perlites, zéolites, argiles.

15 Les propriétés requises pour un matériau carboné sont une surface développée par unité de poids élevé, une faible résistance électrique, une bonne stabilité électrochimique.

Les matériaux carbonés peuvent se présenter sous forme de poudres et sont obtenus par exemple à partir de brai de pétrole, de résines
20 phénoliques, de coquilles de noix de coco et d'autres produits organiques.

Un charbon actif présente notamment une surface spécifique (BET) comprise entre 300 et 3000 m²/g, de préférence supérieure à 1000 m²/g.

Le matériau polymérique est formé d'élastomères ou de polymères thermoplastiques qui sont insolubles dans les solvants aqueux et/ou
25 organiques et qui assurent la cohésion du produit (polymères ou élastomères de structure) et de polymères ou élastomères thermoplastiques à groupements polaires qui subsistent dans le produit après la mise en oeuvre du procédé de fabrication qui conduit audit produit ou film poreux.

Parmi les élastomères ou polymères insolubles, on cite notamment
30 les polyoléfines telles que les polypropylènes, les polyéthylènes, les copolymères d'éthylène et de propylène. Ces polyoléfines sont telles qu'elles peuvent être produites sous forme de films et sont bien connues notamment en tant que films d'emballage. Il s'agit par exemple de

polyéthylène de basse ou haute densité comprenant éventuellement à titre de copolymère une proportion plus ou moins importante d'une alpha-oléfine.

Il peut s'agir également de polyamides tels que les polyéthers bloc polyamide, de polyimides, de copolymères vinyliques à forte proportion de monomères d'éthylène tels que le polyéthylène vinylacétate à forte proportion de monomères d'éthylène, des polymères acryliques, les polymères aromatiques comme les polystyrènes tels que le copolymère polystyrène-butadiène, des polymères fluorés tels que le polyfluorure de vinylidène, des copolymères formés à partir des monomères appartenant à l'une des familles citées ci-dessus, par exemple les copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène.

De préférence, les élastomères ou polymères thermoplastiques insolubles dans les solvants sont choisis dans le groupe des polyoléfines.

Parmi les polymères solubles, on cite notamment les polymères qui sont solubles dans les solvants suivants : l'eau, les alcools, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone.

Sous réserve bien entendu que le degré de polymérisation soit approprié à une élimination par solvant, les polymères solubles sont notamment choisis parmi les polyéthers tels que le polyoxyéthylène, le polyoxypropylène, les polyalcools tels que l'alcool polyvinylique, les copolymères éthylène alcool vinylique. Parmi ces polymères, on cite notamment ceux dont la masse moléculaire est comprise entre 200 000 et 1 000 000, avantageusement les polyéthers.

On cite également les polymères qui peuvent être calcinés selon les méthodes habituelles.

Les polymères calcinables correspondent aux polymères solubles dans les solvants cités ci-dessus et peuvent être encore choisis parmi les polymères dont la température de décomposition est inférieure à celle du polymère ou élastomère de structure, par exemple la cellulose.

Le choix de ces polymères peut être effectué de manière connue par des tests simples à la portée de l'homme du métier.

De préférence, le produit composite comprend au moins 20 % en poids de charges, avantageusement entre 30 et 90 %, de préférence entre 50 et 85 %.

De préférence, le produit composite comprend 10 à 40% de polymères ou élastomères thermoplastiques, non solubles dans les solvants aqueux et/ou organiques et 5 à 40% de polymères solubles dans les solvants aqueux et/ou organiques.

De préférence encore, le produit composite comprend :

- 10 à 40% de polyoléfine
- 5 à 40% de polyéther,
- charges q.s.p. 100%.

Une autre caractéristique du produit composite poreux selon l'invention réside dans le fait qu'il se présente sous une forme homogène et régulière, c'est-à-dire que les charges sont intimement mélangées au matériau polymérique, à la différence par exemple des feuilles obtenues par enduction d'un mélange de charges carbonées avec une faible proportion de polymère liant du type polytétrafluoroéthylène.

Les produits composites selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'un film et présentent l'avantage de pouvoir être mis en oeuvre selon la technologie du bobinage.

Ces films évitent l'utilisation d'un support.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un produit composite tel que décrit précédemment, caractérisé en ce que :

- a) on forme un mélange comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un ou plusieurs polymères solubles ou calcinables, une ou plusieurs charges à haute surface spécifique,
- b) on extrude ledit mélange de façon à former un produit précurseur extrudé,
- c) on élimine le ou les polymères solubles ou calcinables du produit précurseur extrudé,
- d) on récupère le produit composite poreux.

Ledit procédé est donc un procédé d'extrusion-élimination permettant d'obtenir un produit composite poreux de haute surface spécifique.

Par l'expression "élimine" on entend qu'une partie substantielle des polymères solubles ou calcinables est évacuée pour former des pores, étant entendu qu'il est peu probable d'éliminer totalement ces polymères du fait notamment de leur affinité pour le charbon actif.

5 Dans la phase a) du procédé, on mélange de façon homogène que ce soit par mise en solution ou suspension, l'ensemble des constituants, à savoir un ou plusieurs polymères insolubles en solvant et qui correspondent au matériau polymérique formant la structure du produit composite, un autre polymère ou d'autres polymères solubles en solvant ou calcinables et une
10 ou plusieurs charges à haute surface spécifique sachant que les polymères assurant la cohésion du produit composite (polymères insolubles) ainsi que les charges à haute surface spécifique ne sont pas éliminés lors de l'étape c). Le mélange peut également être réalisé au moyen de l'extrudeuse permettant de mettre en oeuvre l'étape b).

15 Parmi les polymères solubles qui seront éliminés lors de l'étape c), on peut choisir tous les polymères solubles qui peuvent être mélangés selon l'étape a), et l'on cite notamment les polymères qui sont solubles par exemple dans l'eau, les alcools, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone.

20 Sous réserve bien entendu que le degré de polymérisation soit approprié à une élimination par solvant, les polymères solubles sont notamment choisis parmi les polyéthers tels que le polyoxyéthylène, le polyoxypropylène, les polyalcools tels que l'alcool polyvinylique, les copolymères éthylène alcool vinylique.

25 En tant que polymères qui peuvent être éliminés pour former des pores, on cite également les polymères qui peuvent être calcinés selon les méthodes habituelles.

Les polymères calcinables peuvent être choisis parmi les polymères dont la température de décomposition est inférieure à celle du polymère ou
30 élastomère de structure, par exemple la cellulose.

Le choix de ces polymères peut être effectué de manière connue par des tests simples à la portée de l'homme du métier.

Le mélange des différents constituants du produit est effectué à température appropriée, notamment au moyen d'une extrudeuse. Dans ce cas, les étapes a) et b) sont effectuées simultanément pour donner un produit intermédiaire précurseur présentant une très faible surface
5 spécifique BET (inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ environ).

Le produit précurseur peut être extrudé à nouveau sous la forme d'un film, notamment un film mince dont l'épaisseur est inférieure à environ $300 \mu\text{m}$.

Selon une variante avantageuse, l'étape b) est donc effectuée en
10 deux étapes :

- une première étape d'extrusion (i) consistant à former des granulés,
- une seconde étape d'extrusion (ii) consistant à former un film.

La première étape est avantageusement effectuée dans une extrudeuse baxis co-rotative, avec une filière à joncs par exemple, alors que
15 la seconde étape est avantageusement effectuée dans une extrudeuse monovis avec une filière plate.

Le produit précurseur extrudé, soit sous forme de granulés, soit sous forme de films est ensuite soumis à l'étape c) d'élimination permettant d'évacuer le polymère soluble.

20 Cette étape d'élimination peut être effectuée notamment par solubilisation du polymère soluble par mise en contact de celui-ci avec un solvant approprié.

On peut également effectuer une calcination selon un procédé connu qui consiste à monter lentement la température jusqu'à la température de
25 dégradation du polymère à éliminer.

Les produits sont ensuite récupérés et présentent une surface spécifique "BET" supérieure à environ $10 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence supérieure à environ $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

L'invention a donc également pour objet les produits composites
30 poreux de haute surface spécifique formés d'un matériau polymérique et d'une ou plusieurs charges de haute surface spécifique, caractérisés en ce qu'ils sont susceptibles d'être obtenus par le procédé d'extrusion-élimination tel que décrit ci-dessus.

La présente invention a également pour objet les produits précurseurs obtenus avant l'étape d'élimination, ces produits précurseurs utiles notamment pour la réalisation du procédé décrit ci-dessus comprennent un ou plusieurs polymères insolubles en solvant, un autre ou d'autres polymères solubles en solvant ou calcinables et une ou plusieurs charges à haute surface spécifique.

De préférence, le rapport en poids polymères insolubles/polymères solubles ou calcinables est compris entre 0,1 et 5, avantageusement 0,1 et 2.

De préférence, la proportion de charges à haute surface spécifique dans le mélange hors solvant conduisant au produit précurseur est compris entre 20 et 60 % en poids.

L'invention est également relative à une électrode sous forme de film formée d'un produit composite poreux de haute surface spécifique selon l'invention.

En général, ces électrodes sous forme de films poreux peuvent être utilisées pour la réalisation d'ensembles électrochimiques tels que des accumulateurs, des condensateurs double couche ou supercondensateurs.

Les supercondensateurs sont formés de manière connue de deux électrodes polarisables et d'un séparateur imprégné par un électrolyte. On désigne ces ensembles également par le terme de condensateur double couche électrolytique.

Les électrodes selon l'invention améliorent de façon considérable la capacité des films notamment par la proportion très élevée de masse active qui peut être obtenue.

On cite notamment les domaines d'applications suivants :

- Electrodes poreuses pour le stockage électrochimique de l'énergie [générateurs électrochimiques, accumulateurs rédox, accumulateurs à air, condensateurs double couche ou supercondensateurs électrochimiques, piles à combustible].

- Electrodes poreuses pour les procédés d'électrodialyse [production d'eau potable, production de sel à partir d'eau de mer, déminéralisation des produits organiques (lactosérums, lait, vin ...), dessalement des eaux de

consommation, adoucissement des eaux de chaudière, décontamination des effluents de centrales nucléaires].

- Electrodes poreuses pour les procédés de déionisation capacitive [production d'eau potable, production de sel à partir d'eau de mer, 5 déminéralisation des produits organiques (lactosérums, lait, vin,...), dessalement des eaux de consommation, adoucissement des eaux de chaudière, décontamination des effluents de centrales nucléaires].

- Electrodes poreuses pour les procédés d'électrolyse [production de chlore et de soude, électrolyse de l'eau, production d'acide et de base à 10 partir d'un sel].

- Electro-membranes pour les procédés de dialyse et d'électrodialyse [production d'eau potable, production de sel à partir d'eau de mer, déminéralisation des produits organiques (lactosérums, lait, vin,...), dessalement des eaux de consommation, adoucissement des eaux de 15 chaudière, décontamination des effluents de centrales nucléaires].

- Electro-membranes pour les procédés de filtration [électrofiltration sélective des produits organiques, microfiltration].

L'invention concerne également l'application de ces produits composites sous forme de granulés ou de films :

- 20 - aux méthodes de filtration et d'adsorption par exemple, déhumidification d'ambiances gazeuses ou liquides, l'adsorption sélective (physique et/ou chimique), tamis moléculaires, filtration d'air pollué,
- à la catalyse,
- 25 - aux échanges d'énergie (par exemple l'isolation thermique ou phonique, les échangeurs thermiques),
- à l'emballage, notamment l'emballage de produits fragiles nécessitant une perméabilité sélective.

L'invention est maintenant illustrée par les exemples suivants donnés 30 à titre indicatif :

Exemple 1 :

Les proportions massiques des composés (poudres) de départ sont les suivantes :

- charbon actif 40% (de surface spécifique 1250 m²/g)
- 5 - copolymère éthylène propylène 20%
- polyoxyéthylène 40% (POE 300 000).

L'ensemble des constituants en poudre est mélangé de façon la plus homogène possible, par mélange au moyen d'une extrudeuse baxis co-rotative de longueur 40D, avec deux zones de malaxage et trois zones de transport. La machine utilisée est une baxis de diamètre 58 mm, et le profil de température utilisé est le suivant :

50/120/120/110/110/100/100/120/120/150/170.

Pression filière : 8 MPa

Nombre de tours par minute : 85

15 Débit : 34 kg/h.

Les granulés obtenus sont introduits dans une monovis de longueur 30D pour l'extrusion d'un primaire. La machine utilisée est une baxis de diamètre 30 mm et le profil de température utilisé est le suivant : 165/170/170/170/185°C.

20 Pression filière : 8 MPa

Nombre de tours par minute : 10

Débit : 2 kg/h.

Le film obtenu a une épaisseur de 200 µm.

L'étape suivante consiste à plonger le film obtenu dans de l'eau à température ambiante pendant un temps de séjour de 5 minutes. Le film est alors séché à 40°C pendant 1 heure.

Les proportions massiques moyennes des composés après traitement sont les suivantes :

- charbon actif 52%
- 30 - copolymère éthylène propylène 26%
- polyoxyéthylène 22%.

Il est possible de métalliser à l'aluminium (par exemple: $0,5 \Omega/\square$ les films obtenus avant ou après traitement, dans une machine à métalliser, à une pression de l'ordre de $0,01 \text{ Pa}$ (10^{-4} mbar).

La caractérisation physique des films obtenus, métallisés ou non,
5 conduit aux données suivantes:

- élongation à la rupture (voir tableau ci-après)
- tension de bobinage (noyau de 6 mm de diamètre) : $0.05 \text{ g}/\mu\text{m}/\text{mm}$.
- capacité électrochimique de 26 F/g d'électrode (mesurée via la
10 pente de la courbe de décharge du supercondensateur, en mode intensiostatique.)
- surface spécifique "BET" inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ de film à la sortie de l'extrusion, et surface spécifique "BET" de $28 \text{ m}^2/\text{g}$ de film après passage dans l'eau selon la méthode qui consiste à immerger l'électrode pendant cinq minutes environ.

15

Exemple 2

Les proportions massiques des composés (poudres) de départ sont les suivantes :

- charbon actif 40% (de surface spécifique $1250 \text{ m}^2/\text{g}$)
- 20 - copolymère éthylène propylène 10%
- polyoxyéthylène 50% (POE 300 000).

L'ensemble des constituants en poudre est mélangé de façon la plus homogène possible par mélange au moyen d'une extrudeuse bavis co-rotative de longueur 25D, avec deux zones de malaxage et trois zones de
25 transport. La machine utilisée est une bavis de diamètre 19 mm et le profil de température utilisé est le suivant : $160/170/180/190/200 \text{ }^\circ\text{C}$

Pression filière : $10,5 \text{ MPa}$

Nombre de tours par minute : 400

Débit : 1.8 kg/h .

30 Les granulés obtenus sont introduits dans une monovis de longueur 30D pour une extrusion d'un primaire. La machine utilisée est une bavis de

diamètre 30 mm et le profil de température utilisé est le suivant :
160/170/180/190/220°C.

Pression filière : 17,5 MPa

Nombre de tours par minute : 15

5 Débit : 2.5 kg/h. Le film obtenu a une épaisseur de 180 μm .

L'étape suivante consiste à plonger le film obtenu dans de l'eau à température ambiante pendant un temps de séjour de 5 minutes. Le film est alors séché à 40°C pendant 1 heure.

10 Les proportions massiques moyennes des composés après traitement sont les suivantes :

- charbon actif 60%
- copolymère éthylène propylène 15%
- polyoxyéthylène 25%

15 Il est alors possible de métalliser à l'aluminium (par exemple : 0,5 Ω/\square) les films obtenus dans une machine à métalliser, à une pression de l'ordre de 0,01 Pa (10^{-4} mbar).

La caractérisation physique des films obtenus, métallisés ou non, conduit aux données suivantes :

20 - élongation à la rupture (voir tableau ci-après)
- tension de bobinage (noyau de 6 mm de diamètre) : 0.05 $\mu\text{m}/\text{mm}$.
- capacité électrochimique de 26 F/g d'électrode selon la méthode décrite à l'exemple 1.

25 - surface spécifique "BET" inférieure à 1 m^2/g de film à la sortie de l'extrusion, et surface spécifique "BET" de 60 m^2/g de film après passage dans l'eau selon la méthode décrite à l'exemple 1.

Mesure de caractérisation mécanique des films obtenus

Température	Film	Allongement à la rupture (%)	Module d'élasticité (Dn/mm ²)	Force (Mpa)
20°C	exemple 1	0.97	134	8.3
20°C	exemple 2	0.89	170	9.3
40°C	exemple 1	1.14	88	6.1
40°C	exemple 2	1.20	125	7.2
60°C	exemple 1	5.73	22	2.0
60°C	exemple 2	1.68	30	2.6

Exemple 3

5 Les proportions massiques des composés (poudres) de départ sont les suivantes :

- charbon actif 40% (charbon actif de surface spécifique 1250 m²/g)
- copolymère éthylène propylène 20%
- polyoxyéthylène 40% (POE 300 000).

10 L'ensemble des constituants en poudre est mélangé de façon la plus homogène possible par mélange au moyen d'une extrudeuse bivi co-rotative de longueur 40D, avec deux zones de malaxage et trois zones de transport. La machine utilisée est une bivi de diamètre 58 mm et le profil de température utilisé est le suivant :

15 50/120/120/110/110/100/100/120/120/150/170.

Pression filière : 8 MPa

Nombre de tours par minute : 85

Débit : 34 kg/h.

20 L'étape suivante consiste à plonger les granulés obtenus (2 mm² mm) dans de l'eau à température ambiante pendant un temps de séjour de 5 minutes. Le film est alors séché à 40°C pendant 1 heure.

Les proportions massiques moyennes des composés après traitement sont les suivantes :

- charbon actif 60%
- copolymère éthylène propylène 15%
- polyoxyéthylène 25%.

Les granulés obtenus présentent une surface développée de 30
5 m²/g.

REVENDECATIONS

1. Produit composite poreux caractérisé en ce qu'il est formé d'un matériau polymérique et au moins 20% d'une ou plusieurs charges, et en ce que ledit produit est susceptible d'être obtenu par extrusion.
- 5 2. Produit composite poreux selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique élevée.
3. Produit composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le diamètre moyen des pores est inférieur à 0,5 μm .
4. Produit composite selon la revendication 1, caractérisé en ce
10 que le matériau polymérique comprend les élastomères ou polymères choisis dans le groupe constitué par les polyoléfines, éventuellement fluorées, les polymères acryliques, les polymères aromatiques, les polyamides, les polyimides, les polymères vinyliques à forte proportion de monomères d'éthylène et éventuellement des polymères ou élastomères
15 thermoplastiques solubles dans les solvants polaires organiques ou l'eau qui subsistent après la mise en œuvre du procédé de fabrication.
5. Produit composite selon la revendication 4, caractérisé en ce que le matériau polymérique comprend les élastomères ou polymères choisis dans le groupe constitué par les polyéthylènes, les polypropylènes,
20 les copolymères éthylène- α -oléfine et éventuellement des polymères ou élastomères thermoplastiques solubles dans les solvants polaires organiques ou l'eau qui subsistent après la mise en œuvre du procédé de fabrication.
6. Produit composite selon l'une des revendications 4 ou 5,
25 caractérisé en ce que les élastomères thermoplastiques solubles dans les solvants polaires organiques ou l'eau qui subsistent après la mise en œuvre du procédé de fabrication sont choisis parmi les polyéthers, les alcools polyvinylique, les copolymères éthylène alcool vinylique, de préférence les polyéthers de masse moléculaire comprise entre 200 000 et 1 000 000.
- 30 7. Produit composite selon la revendication 6, caractérisé en ce que le produit composite comprend :

- 10 à 40% de polyoléfine,
- 5 à 40% de polyéther,
- charges q.s.p. 100%.

5 8. Produit composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge est choisie parmi les charges de haute surface spécifique, notamment constitué par le charbon actif, les particules minérales, les particules métalliques.

 9. Produit composite selon la revendication 8, caractérisé en ce
10 que la charge présente une surface spécifique comprise entre 300 et 3000 m²/g.

 10. Produit composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend entre 30 % et 90% en poids de charge.

 11. Produit composite selon la revendication 10, caractérisé en ce
15 qu'il comprend 50 à 85 % en poids de charge.

 12. Produit composite selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique "BET" supérieure à 10 m²/g, de préférence supérieure à 20 m²/g.

 13. Produit composite selon l'une des revendications précédentes,
20 caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un film.

 14. Produit composite selon la revendication 13, caractérisé en ce que le produit sous forme de film présente une résistance à la traction à la rupture supérieure à 4 Mpa, de préférence supérieure à 6 MPa.

 15. Produit composite selon l'une des revendications 1 à 12,
25 caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme de granulés.

 16. Procédé de préparation d'un produit composite poreux selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que :

 a) on forme un mélange homogène comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un ou plusieurs polymères solubles ou
30 calcinables, une ou plusieurs charges, notamment à haute surface spécifique,

 b) on extrude ledit mélange de façon à former un produit précurseur extrudé,

c) on élimine le ou les polymères solubles ou calcinables du produit précurseur extrudé pour former des pores,

d) on récupère le produit composite poreux.

17. Procédé de préparation selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'élimination de l'étape c) est effectuée par mise en contact du produit précurseur extrudé avec un solvant approprié.

18. Procédé de préparation selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'élimination de l'étape c) est effectuée en soumettant le produit précurseur extrudé à une calcination.

19. Procédé de préparation selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape a) est effectuée au moyen d'un mélangeur ou d'une extrudeuse baxis assurant un mélange homogène des polymères et des charges, notamment à haute surface spécifique.

20. Procédé de préparation selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que le rapport en poids polymère insoluble/polymère soluble ou calcinable est compris entre 0,1 et 5.

21. Produit précurseur composite extrudé utile notamment pour la réalisation du procédé selon l'une des revendications 16 à 19, comprenant un ou plusieurs polymères insolubles, un autre ou des autres polymères solubles ou calcinables, et une ou plusieurs charges, notamment à haute surface spécifique.

22. Electrode pour ensemble électrochimique tel que générateur électrochimique ou accumulateur, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un film de produit composite poreux selon la revendication 13 ou 14, de capacité électrochimique supérieure à 2 F/g, de préférence supérieure à 10 F/g et d'une matière électrochimiquement active.

23. Electrode pour supercondensateur ou condensateur, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un film de produit composite poreux selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que la capacité électrochimique est supérieure à 2 F/g, de préférence supérieure à 10 F/g.

24. Ensemble électrochimique notamment générateur électrochimique, condensateur ou supercondensateur comprenant deux

électrodes selon la revendication 22 ou 23, et un séparateur imprégné d'un électrolyte.

25. Application des produits composites selon l'une des revendications 13 ou 14 pour le stockage électrochimique de l'énergie.

5 26. Application des produits composites selon l'une des revendications 13 ou 14 pour l'emballage, l'isolation.

27. Application des produits composites selon l'une des revendications 1 à 12, 15, pour la filtration sélective.

10 28. Application des produits composites selon l'une des revendications 13 ou 14 pour les procédés d'électrodialyse ou de déionisation capacitive.

29. Application des produits composites selon l'une des revendications 13 ou 14 pour le procédé d'électrolyse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 98/00210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J5/18 C08K3/00 C08L101/00 C08L23/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 693 135 A (SHOWA GUM KK) 25 July 1967 see page 1, line 20 - page 2, paragraph 1 see page 3, line 13 - page 4, line 9 see page 6, paragraph 1 see page 7, line 1 - line 13 see page 9, paragraph 3; claims ---	1-29
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 82-62801E XP002065406 & JP 57 100 142 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) see abstract --- -/--	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 1998

Date of mailing of the international search report

08/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clemente Garcia, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCI/FR 98/00210

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 178 (E-1196), 28 April 1992 & JP 04 022062 A (KURARAY CHEM CORP), 27 January 1992, cited in the application see abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PC1/FR 98/00210

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 693135 A	25-07-1967	CH 539089 A	31-08-1973
		DE 1669590 A	05-01-1972
		FR 1508823 A	25-03-1968
		GB 1169602 A	05-11-1969
		NL 6701023 A	26-07-1967
		SE 348142 B	28-08-1972
		US 3407096 A	22-10-1968
		US 3407249 A	22-10-1968
<hr/>			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No

PC1/FR 98/00210

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08J5/18 C08K3/00 C08L101/00 C08L23/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08J C08K C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BE 693 135 A (SHOWA GUM KK) 25 juillet 1967 voir page 1, ligne 20 - page 2, alinéa 1 voir page 3, ligne 13 - page 4, ligne 9 voir page 6, alinéa 1 voir page 7, ligne 1 - ligne 13 voir page 9, alinéa 3; revendications	1-29
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 82-62801E XP002065406 & JP 57 100 142 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) voir abrégé	1-20



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 mai 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/06/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clemente Garcia, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de internationale No

PC/FR 98/00210

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 178 (E-1196), 28 avril 1992 & JP 04 022062 A (KURARAY CHEM CORP), 27 janvier 1992, cité dans la demande voir abrégé</p> <p>-----</p>	1-29

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Office International No

PCI/FR 98/00210

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 693135 A	25-07-1967	CH 539089 A	31-08-1973
		DE 1669590 A	05-01-1972
		FR 1508823 A	25-03-1968
		GB 1169602 A	05-11-1969
		NL 6701023 A	26-07-1967
		SE 348142 B	28-08-1972
		US 3407096 A	22-10-1968
		US 3407249 A	22-10-1968
<hr/>			